

US

(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 8 7 5 6 1

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 3 月 31 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00 P S Z	
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00 B	
B 4 1 M 5/00			B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y	

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 2 7 0 5 3 6

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 9 月 25 日

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町 1 丁目 3 番 7 号

(72) 発明者 横谷 賢治

大阪市城東区今福南 3 丁目 4 番 33 号 荒川化学  
工業株式会社 研究所内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録体用塗被組成物およびインクジェット記録体

(57) 【要約】

【課題】 耐水性、解像度、耐黄変性、耐光性に優れる  
インクジェット記録体を提供する。

【解決手段】 第 3 級アミノ基または第 4 級アンモニウ  
ム基を含有するカチオン性重合体水溶液の存在下に不飽  
和単量体を乳化重合してなるカチオン性マイクロゲルの水  
性分散体を、有効成分として含有するインクジェット記  
録体用塗被組成物、ならびにインク受容層が該塗被組成  
物により形成されてなるインクジェット記録体。

【効果】 該塗被組成物を用いてなる本発明のインクジ  
ェット記録体は、耐水性、解像度、耐黄変性、耐光性に  
優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性重合体水溶液の存在下に不飽和単量体を乳化重合してなるカチオン性マイクロゲルの水性分散体を、有効成分として含有することを特徴とするインクジェット記録体用塗被組成物。

【請求項2】 前記カチオン性マイクロゲルが、第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性重合体水溶液の存在下に不飽和単量体および架橋剤を乳化重合してなるものである請求項1記載の塗被組成物。

【請求項3】 前記カチオン性重合体が、第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性不飽和単量体とノニオン性不飽和単量体との共重合体である請求項1または2記載の塗被組成物。

【請求項4】 第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性不飽和単量体10～70モル%とノニオン性不飽和単量体30～90モル%との共重合体である請求項3記載の塗被組成物。

【請求項5】 前記乳化重合に供する不飽和単量体が、第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性不飽和単量体および/またはノニオン性ビニル単量体である請求項1または2記載の塗被組成物。

【請求項6】 第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性不飽和単量体0～50モル%およびノニオン性ビニル単量体50～100モル%である請求項5記載の塗被組成物。

【請求項7】 前記カチオン性重合体の固形分使用量が、乳化重合に供する不飽和単量体および必要により使用する架橋剤の総和100重量部に対し、35～300重量部である請求項1～6のいずれかに記載の塗被組成物。

【請求項8】 支持体上に設けられたインク受容層が、請求項1～7のいずれかに記載のインクジェット記録体用塗被組成物により形成されることを特徴とするインクジェット記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録体用塗被組成物およびインクジェット記録体に関する。より詳しくは、記録体のインク受容層に耐水性に優れ高解像度のインク画像を形成しうるインクジェット記録体用塗被組成物、および該インク受容層に該塗被組成物を含有してなるインクジェット記録体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、低騒音、高速記録性能などの優れた特性を有するため、情報機器をはじめとする種々の分野で賞用されている。しかし、インクジェット記録方式では、水性インキが使用されるため、記録体上に形成された画像が水で滲んだり、容易に

流出してしまうなどの欠点があった。

【0003】このため、画像の耐水化方法が種々提案されており、例えば、特開昭56-84992号公報には、カチオン性高分子電解質性を支持体表面に含有するインクジェット記録シートが記載され、また特開昭59-20696号公報には、支持体にジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物を塗工または含浸してなるインクジェット記録体が記載されている。更には、前記二公報に記載の記録シートに比べて、耐水性を一層改良した第4級アンモニウム塩型高分子電解質を支持体表面に含有するインクジェット記録シートが記載されている（特開昭61-252189号公報）。更には、第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を有するカチオン性重合体の水性分散体を支持体表面に含有するインクジェット記録シートが記載されている（特開昭62-221592号公報）。

【0004】しかしながら、前記公報に記載の高分子電解質や重合物は、耐水性や耐黄変性が不充分であり、更に改善の余地がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、記録体のインク受容層に高解像度で、耐水性、耐黄変性に優れたインク画像を形成しうるインクジェット記録体用塗被組成物、および該インク受容層に該塗被組成物を含有するインクジェット記録体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく、インク受容層を形成する塗被組成物に着目して鋭意研究を重ねた結果、特定のカチオン性マイクロゲルを必須成分として含有する塗被組成物を用いることにより前記課題を悉く解決しうるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性重合体水溶液の存在下に不飽和単量体を乳化重合してなるカチオン性マイクロゲルの水性分散体を、有効成分として含有することを特徴とするインクジェット記録体用塗被組成物、並びに支持体表面に設けられたインク受容層が、該インクジェット記録体用塗被組成物により形成されることを特徴とするインクジェット記録体に係る。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用するカチオン性マイクロゲルは、第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性重合体水溶液の存在下に不飽和単量体を乳化重合して得られるものである。ここに該カチオン性重合体は、不飽和単量体を乳化重合する際の高分子乳化分散剤として機能するものであり、以下のような不飽和単量体から構成される。

【0009】すなわち、該カチオン性重合体の分子内に第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を導入する

ための必須構成単量体であるカチオン性不飽和単量体、および該カチオン性重合体のカチオン性を調整するための必須構成単量体であるノニオン性不飽和単量体からなる。

【0010】該カチオン性不飽和単量体としては、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート(ここに、(メタ)アクリレートとは、当該アクリレートまたはジメタクリレートを意味する。以下同様)、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミンまたはトリアリルアミンなどの第3級アミノ基を有する不飽和単量体；該第3級アミノ基を有する不飽和単量体と、塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸との塩類；該第3級アミノ基を有する不飽和単量体と(メタ)アクリル酸などの有機酸との塩類；該第3級アミノ基含有不飽和単量体と、メチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリン、アルキルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、スルトン、置換スルホネートなど公知の4級化剤との反応によって得られる第4級アンモニウム塩を含有する不飽和単量体などが挙げられる。該カチオン性不飽和単量体は、いずれか1種単独でまたは2種以上の混合物として使用できる。なお、前記塩類の形成は、第3級アミノ基を有する不飽和単量体を構成単位とするカチオン性重合体を製造した後、該重合体に対してなされるのが一般的である。

【0011】上記カチオン性不飽和単量体と共重合させるノニオン性不飽和単量体としては、特に限定はされず、例えばアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、スチレン、酢酸ビニルなど各種公知のものが使用でき、該ノニオン性不飽和単量体は1種単独でまたは2種以上の混合物として使用できる。なお、アニオン性不飽和単量体を使用することもできるが、該単量体の使用により得られるカチオン性重合体のカチオン性が低下するため、一般には好ましくない。

【0012】本発明では、該カチオン性不飽和重合体が水溶性を有し、かつマイクロゲル製造時の乳化重合に際して乳化分散剤としての性能、更には最終的に得られるカチオン性マイクロゲルのカチオン性を考慮する必要があり、そのため前記カチオン性不飽和単量体とノニオン性不飽和単量体との使用割合が重要となる。通常は、両者の合計100モル%に対し、カチオン性不飽和単量体の使用量は10~70モル%程度、好ましくは15~50モル%とされ、ノニオン性ビニル単量体の使用量は30~90モル%程度、好ましくは50~85モル%とされる。カチオン性不飽和単量体の使用量が10モル%未満では得られるカチオン性重合体の水溶性が低下し、乳化重合時の乳化分散能が不十分となり、同様に該使用量が

70モル%を越える場合にも乳化分散能が不十分となり、目的とするカチオン性マイクロゲルを取得できない。

【0013】前記カチオン性重合体の製造法は、特に限定はされず、例えば水溶液重合法、イソプロピルアルコールなどを用いた溶液重合法など従来公知の各種製造法を適用できる。該単量体を重合反応系に供給するには、一括添加、分割添加、連続滴下などいずれの方法を用いてもよい。また、該重合体の製造に際しては、通常は不活性気流下に、重合開始剤、前記単量体および必要により連鎖移動剤を攪拌下に供給し、60~90℃で1~8時間程度、共重合させればよい。なお、水溶液重合法で用いる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩などの水溶性アゾ系重合開始剤が好ましく、一方、イソプロピルアルコールを用いる溶液重合法の場合には、アゾイソプロニトリル、過酸化物などの油溶性重合開始剤が好ましく、該使用量は、前記単量体総量100モル部に対し0.03~1モル部程度とされる。また、重合反応終了後、前記の酸で中和したり、4級化剤と反応させることにより、3級塩や4級塩となすことができる。イソプロピルアルコールなどを用いた溶液重合法による場合は、重合反応終了後、必要に応じて水蒸気蒸留により溶剤を留去したのち、3級塩や4級塩となすことができる。

【0014】本発明では、前記のようにして得られたカチオン性重合体水溶液の存在下、以下のような不飽和単量体を乳化重合することにより、目的とするカチオン性マイクロゲルを製造することが必須とされる。すなわち、乳化重合に供する不飽和単量体としては、特に限定はされず、公知のカチオン性不飽和単量体、ノニオン性不飽和単量体のうちのいずれか少なくとも1種を使用できる。より具体的には、該カチオン性不飽和単量体としては、前記カチオン性重合体の構成成分である第3級アミノ基または第4級アンモニウム基を含有するカチオン性不飽和単量体を使用でき、また該ノニオン性不飽和単量体としては、同様に、前記カチオン性重合体の構成成分であるノニオン性ビニル単量体を使用できる。該不飽和単量体の好ましい使用割合は、該カチオン性不飽和単量体0~50モル%、該ノニオン性ビニル単量体50~100モル%の範囲である。なお、アニオン性不飽和単量体を使用することもできるが、該単量体の使用により得られるカチオン性重合体のカチオン性が低下するため、一般には好ましくない。

【0015】本発明では、前記カチオン性重合体水溶液の存在下に、前記単量体を乳化重合することによって架橋構造を有するカチオン性マイクロゲルを取得しうる限り、該乳化重合時に、必ずしも架橋剤を前記単量体と併用しなくてもよい。例えば、乳化分散剤である前記カチ

オン性重合体の分子中に、二重結合が存在する場合（例えば、第3級アミノ基を有するビニル単量体をグリシジルメタクリレートで4級化してなる構成単位を含有する重合体）には、該重合体中の二重結合が、乳化重合に供する不飽和単量体と共重合して架橋構造を形成するため、必ずしも架橋剤を使用しなくてよい。

【0016】しかしながら、乳化分散剤である前記カチオン性重合体が、二重結合を有していない場合（例えば、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの酢酸塩を構成成分とするカチオン性重合体）には、10 乳化重合時に架橋剤として機能せず、該乳化重合生成物は架橋構造を付与し得ないため、目的とするカチオン性マイクロゲルを収得できない。従って、かかる場合には、架橋構造を付与しカチオン性マイクロゲルの耐水性を向上

させるべく、架橋剤を前記単量体と併用することが必須とされる。該架橋剤としては、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート類、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビス（メタ）アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類、アリルメタクリレート、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、N-メチロールアクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンジート、ジビニルベンゼン等の2官能性単量体；1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、トリアリルトリメリテート、N, N-ジアリルアクリルアミド等の3官能性単量体；テトラメチロールエタンテトラアクリレート、テトラアリルピロメリテート、N, N, N', N'-テトラアリル-1, 4-ジアミノブタン、テトラアリルアミン塩、テトラアリルオキシエタン等の4官能性単量体が挙げられる。

【0017】前記のようにして得られたカチオン性重合体水溶液の存在下に、前記単量体および必要により架橋剤を乳化重合するに際しては、重合温度、重合時間、重合開始剤、連鎖移動剤、重合媒体などの諸条件に関する格別の限定はなく、公知の乳化重合における諸条件から適宜決定すれば足りる。より具体的には、該条件の内の多くは、前記カチオン性高分子の製造条件と同様である。なお、得られるカチオン性マイクロゲルの性能に直接的に影響を及ぼす要因が該乳化重合時の重要条件とされ、本発明では、乳化分散剤として機能するカチオン性重合体と、乳化重合に供する単量体および必要により使用する架橋剤との使用割合が、特に重要となる。カチオン性重合体の使用量（固形分換算）は、乳化重合に供する単量体および必要により使用する架橋剤の総和100

部に対し、通常は35~300重量部程度、好ましくは50~200重量部とされる。該使用量が35重量部に満たない場合には乳化重合時の安定性が低下するため凝集物が生じ易く、一方300重量部を越える場合には乳化重合時に凝集物が発生したり、得られるカチオン性マイクロゲルの耐水性が低下する傾向がある。なお、該乳化重合に際しては、得られるカチオン性マイクロゲルの性能を低下させない範囲であれば、低分子界面活性剤やカゼイン、レシチン、ポリビニルアルコール、各種変性デンプン、アクリルアミド系共重合体などの水溶性高分子化合物を使用できる。

【0018】前記のようにして得られるカチオン性マイクロゲルの水分散体は、その固形分が通常10~50重量%であり、平均粒子径が通常50~200nm程度のものである。

【0019】該カチオン性マイクロゲルは、強度が高く、支持体との密着性に優れるため、これを単独使用した場合であっても良好な塗被組成物となすことができ、その結果、効率的にインクジェット記録体を製造しうる。なお、インク受容層の強度補強や支持体との密着性を一層改善する目的で、（メタ）アクリル系共重合体エマルジョン、スチレン・ブタジエン系共重合体ラテックス、天然ゴムラテックス、ポリビニルアルコール、酸化澱粉などの各種公知の高分子バインダーを添加しても差し支えなく、またインク受容層のインク吸収性を高めるために、シリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、アルミナなどの各種公知の充填剤を配合してもよい。

【0020】前記のようにして得られる本発明の塗被組成物を、各種公知の支持体上に塗工することにより、本発明の目的とするインクジェット記録体を収得できる。なお、支持体としては、紙や合成紙に限定されず、各種の合成樹脂フィルムも適用可能であり、また塗被組成物の塗工方法も格別の限定はなく、サイズプレス、ロールコーター、その他の形式のコーターを使用して支持体に塗工することで、塗被組成物の塗工量（固形分換算）は、通常0.1~6g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは0.2~5g/m<sup>2</sup>である。

【0021】本発明のインクジェット記録体に対しては、従来公知の各種水性インクが問題なく使用できる。該水性インクには、水溶性酸性染料および水溶性直接染料のうち少なくとも1種が含有され、必要に応じ湿潤剤、染料溶解剤、防腐剤、防黴剤等も添加される。なお、該水溶性酸性染料としては、C. I. アシッドブラック、C. I. アシッドブルー、C. I. アシッドレッド、C. I. アシッドイエロー等が挙げられ、水溶性直接染料としては、C. I. アシッドダイレクトブラック、C. I. アシッドダイレクトブルー、C. I. アシッドダイレクトレッド、C. I. アシッドダイレクトイエロー等が挙げられる。

## 【0022】

【発明の効果】本発明の塗被組成物を用いてなるインクジェット記録体は、耐水性が良好なため、画像の解像度が高く、更には耐黄変性、耐光性などにも優れる。本発明のインクジェット記録体が、かかる特性を発揮する理由は定かでないが、本発明の塗被組成物に含有される特定のカチオン性マイクロゲルと、前記水性インク中の染料とが結合し、染料の溶出が防止されるためと思料される。

## 【0023】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、各例中、部及び％は特記しない限りすべて重量基準である。

## 【0024】製造例1

## (1) カチオン性重合体の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管及び温度計を備えた反応容器に、スチレン120部、ブチルアクリレート40部、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート40部、イソプロピルアルコール100部、及び重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル5部を仕込み、攪拌して均一にした。窒素雰囲気下、攪拌しながら80℃に昇温し2時間保温した。ついで、アゾイソブチロニトリル1部を追加し、更に80℃で4時間保温し、重合を完結させた。60℃まで冷却し、酢酸15.3部を添加し30分間攪拌した後、イオン交換水600g、エピクロロヒドリン23.2部を加えて60℃で3時間保温し、4級化した。イオン交換水で固形分25％に調整し、乳化分散剤であるカチオン性重合体の水溶液aを得た。該水溶液のpHは5.5、粘度は200cpsであった。

## (2) カチオン性マイクロゲルの製造

同様の反応容器に、前記水溶液a400部及びイオン交換水500gを仕込んだ後、攪拌下にスチレン100部、ジビニルベンゼン1部を加えて乳化した。ついで、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1％水溶液10部を添加し、窒素雰囲気下、攪拌しながら80℃に昇温し4時間保温して、重合を完結させ、カチオン性マイクロゲル水分散液Aを得た。カチオン性マイクロゲル水分散液Aの固形分は20％であり、光散乱法測定による該マイクロゲルの平均粒子径は80nmであった。

## 【0025】製造例2

## (1) カチオン性重合体の製造

製造例1(1)において、エピクロロヒドリン23.2部に代えてグリシジルメタクリレート36.2部を用いた他は、同様に操作して、固形分25％のカチオン性高分子乳化剤水溶液bを得た。該水溶液のpHは6.3、粘度は100cpsであった。

## (2) カチオン性マイクロゲルの製造

同様の反応容器に、前記水溶液b400部及びイオン交

換水500gを仕込んだ後、攪拌下にスチレン100部を加えて乳化した。ついで、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1％水溶液10部を添加し、窒素雰囲気下、攪拌しながら80℃に昇温し4時間保温し、重合を完結させ、カチオン性マイクロゲル水分散液Bを得た。カチオン性マイクロゲル水分散液Bの固形分は20％であり、光散乱法測定による該マイクロゲルの平均粒子径は75nmであった。

## 【0026】製造例3

- 10 同様の反応容器に、前記水溶液b400部及びイオン交換水550gを仕込んだ後、攪拌下にスチレン50部を加えて乳化した。ついで、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1％水溶液5部を添加し、窒素雰囲気下、攪拌しながら80℃に昇温し4時間保温し、重合を完結させ、カチオン性マイクロゲル水分散液Cを得た。カチオン性マイクロゲル水分散液Cの固形分は15％であり、光散乱法測定による該マイクロゲルの平均粒子径は90nmであった。

## 【0027】製造例4

- 20 同様の反応容器に、前記水溶液b200部及びイオン交換水450gを仕込んだ後、攪拌下にn-ブチルアクリレート100部を加えて乳化した。ついで、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1％水溶液10部を添加し、窒素雰囲気下、攪拌しながら80℃に昇温し4時間保温し、重合を完結させ、カチオン性マイクロゲル水分散液Dを得た。カチオン性マイクロゲル水分散液Dの固形分は20％であり、光散乱法測定による該マイクロゲルの平均粒子径は90nmであった。

## 【0028】実施例1(クリア型塗被組成物及びインクジェット記録体の調製)

製造例1で得たカチオン性マイクロゲル水分散液A4部(固形分1部)、ポリビニルアルコール(日本合成化学(株)製、商品名ゴーセノールN-300)4部、および所定量の水を均一混合して、固形分濃度5％のクリア型塗料組成物を調製した。ついで、支持体(市販上質紙、坪量63g/m<sup>2</sup>)の片側に該塗被組成物を固形分換算で3g/m<sup>2</sup>となるようにパーコーターを用いて塗布し、105℃で1分間乾燥し、インクジェット記録体を得た。

## 40 【0029】実施例2~4

実施例1において、カチオン性マイクロゲル水分散液Aに代えて表2に示す各種のカチオン性マイクロゲル水分散液を用いた他は、同様にして固形分濃度5％のクリア型塗料組成物を調製した。また同様にしてインクジェット記録体を得た。

## 【0030】比較例1

攪拌機、温度計、圧力計を備えたオートクレーブ中に、平均分子量3万のエピクロロヒドリンポリマー200部とトリメチルアミン30％水溶液500部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、攪拌下に120℃で10時

間反応を行った。ついで未反応のトリメチルアミンを除去した後、脱イオン水を加えて固形分30%の高分子電解質水溶液（以下、該固形分を比較樹脂1という）を得た。実施例1において、カチオン性マイクロゲル水分分散液Aに代えて比較樹脂1の水溶液を用いた他は、同様にして固形分濃度5%のクリア型塗料組成物を調製した。また同様にしてインクジェット記録体を得た。

#### 【0031】比較例2

比較例1と同様のオートクレーブ中に、オルトキシリルトリメチルアンモニウム10部、ジビニルベンゼン2部、スチレン88部、脱イオン水400部、乳化剤としてカチオン性界面活性剤（花王アトラス（株）製、商品名コートミン24W）1部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.5部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、攪拌下に60℃で3時間重合を行ない、カチオン性共重合体の水分散物（以下、該固形分を比較樹脂2という）を得た。実施例1において、カチオン性マイクロゲル水分分散液Aに代えて比較樹脂2の水溶液を用いた他は、同様にして固形分濃度5%のクリア型塗料組成物を調製した。また同様にしてインクジェット記録体を得た。

#### 【0032】実施例5（コート型塗被組成物及びインクジェット記録体の調製）

製造例1で得たカチオン性マイクロゲル水分分散液A20部（固形分5部）、ホホワイトカーボン（塩野義製薬（株）製、商品名カープレックス80）75部、ポリビニルアルコール（日本合成化学（株）製、商品名ゴーセノールN-300）20部、および所定量の水を混練分散して、固形分濃度15%のコート型塗料組成物を調製した。ついで、支持体（市販上質紙、坪量63g/m<sup>2</sup>）の片側に該塗被組成物を固形分換算で5g/m<sup>2</sup>となるようにバーコーターを用いて塗布し、105℃で1分間乾燥し、インクジェット記録体を得た。

#### 【0033】実施例6

実施例5において、カチオン性マイクロゲル水分分散液Aに代えて製造例2で得たカチオン性マイクロゲル水分分散液Bを用いた他は、同様にして固形分濃度15%のコート型塗料組成物を調製した。また同様にしてインクジェット \*

\*記録体を得た。

#### 【0034】比較例3

実施例5において、カチオン性マイクロゲル水分分散液Aに代えて比較例1で得た比較樹脂1の水溶液を用いた他は、同様にして固形分濃度15%のコート型塗料組成物を調製した。また同様にしてインクジェット記録体を得た。

#### 【0035】比較例4

実施例5において、カチオン性マイクロゲル水分分散液Aに代えて比較例2で得た比較樹脂2の水溶液を用いた他は、同様にして固形分濃度15%のコート型塗料組成物を調製した。また同様にしてインクジェット記録体を得た。

【0036】（インクジェット記録体の性能）前記実施例1～6および比較例1～4で得られたインクジェット記録体の性能評価は、下記の測定方法に基づき行った。結果は表2に示す。

#### （1）耐黄変性

記録体を20℃、65%RHの条件下に1ヶ月間放置し、記録体のインク受容層面の黄変度合を目視観察した。

○：殆んど変化ない、△：やや変色、×：明らかに変色

#### （2）耐水性

C. I. アシッドブラックインクでベタ印写し、得られた画像を1時間自然乾燥後、30℃の水に5分間浸漬し、浸漬後の画像濃度をマクベス濃度計RD514を用いて測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した100分率を耐水性の目安とした。数値の高い程、耐水性は良好である。

#### （3）耐光性

C. I. アシッドブラックインクでベタ印写し、得られた画像をキセノンフェードメーターで40℃、60%RH、照度63W/m<sup>2</sup>で50時間照射し、照射前後の色濃度で除した100分率を耐光性の目安とした。数値の高い程、耐光性は良好である。

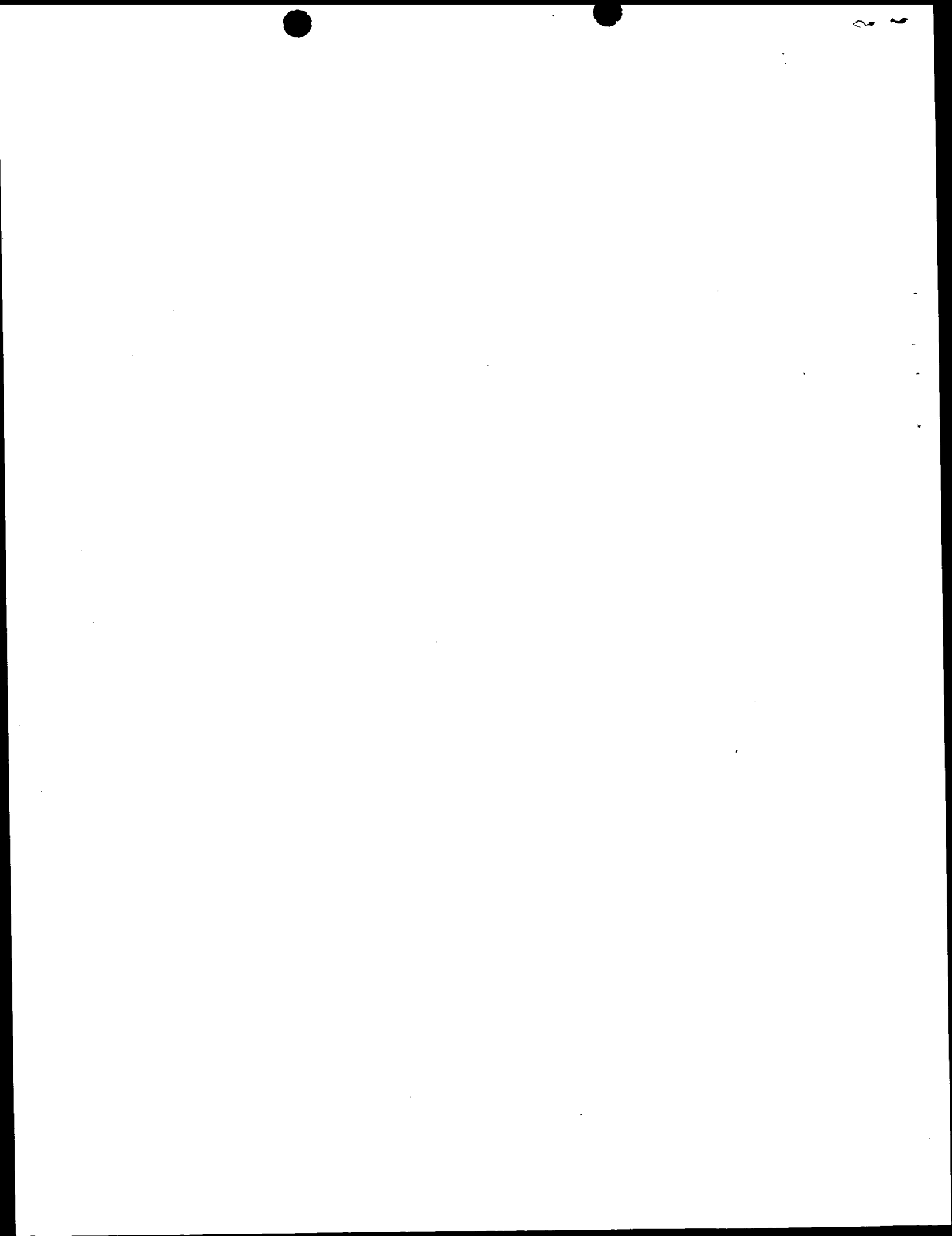
#### 【0037】

#### 【表1】

	マイクロゲルの種類	マイクロゲルの構成比		マイクロゲルの性状	
		*カチオン性重合体	乳化重合用単量体	平均粒子径 (nm)	固形分 (%)
実施例1	製造例1 (A)	1	1	80	20
実施例2	製造例2 (B)	1	1	75	20
実施例3	製造例3 (C)	2	1	90	15
実施例4	製造例4 (D)	1	2	90	20

表中\*は固形分換算

	記録体の種類	使用材料の樹脂	耐黄変性	耐水性(%)	耐光性(%)
実施例1	クリアー型	A	○	98	96
実施例2	クリアー型	B	○	98	98
実施例3	クリアー型	C	○	100	96
実施例4	クリアー型	D	○	97	96
比較例1	クリアー型	比較樹脂1	△	85	85
比較例2	クリアー型	比較樹脂2	○	88	90
実施例5	コート型	A	○	95	96
実施例6	コート型	B	○	97	98
比較例3	コート型	比較樹脂1	△	80	85
比較例4	コート型	比較樹脂2	○	81	90





Abstract

[Abstract]

[Subject] The present invention is to provide an inkjet recording medium with an excellent waterproofness, resolution, anti-yellowing property, and lightfastness.

[Solving Means] Provided are a coating composition for inkjet recording medium containing as an effective component a water-base dispersion of a cationic microgel obtained by emulsion polymerization of an unsaturated monomer in the presence of an aqueous solution of a cationic polymer containing tertiary amino groups or quaternary ammonium groups; and an inkjet recording medium, an ink accepting layer of which is formed using such coating composition.

[Effect] The inkjet recording medium using the coating composition is excellent in waterproofness, resolution, anti-yellowing property and lightfastness.

Claims

[Claim 1] A coating composition for inkjet recording medium characterized by containing as an effective component a water-base dispersion of a cationic microgel obtained by emulsion polymerization of an unsaturated monomer in the presence of an aqueous solution of a cationic polymer containing tertiary amino groups or quaternary ammonium groups.

[Claim 2] A coating composition according to claim 1, wherein the cationic microgel is obtained by emulsion polymerization of an unsaturated monomer and a crosslinking agent in the presence of an aqueous solution of a cationic polymer containing tertiary amino groups or quaternary ammonium groups.

[Claim 3] A coating composition according to claim 1 or 2, wherein the cationic polymer is a copolymer of a cationic unsaturated monomer containing a tertiary amino group or quaternary ammonium group and a nonionic unsaturated monomer.



[Claim 4] A coating composition according to claim 3, wherein the cationic polymer is a copolymer of 10 to 70 mol% of cationic unsaturated monomer containing a tertiary amino group or quaternary ammonium group and 30 to 90 mol% of nonionic unsaturated monomer.

[Claim 5] A coating composition according to claims 1 or 2, wherein the unsaturated monomer subjected to the emulsion polymerization comprises a cationic unsaturated monomer containing tertiary amino groups or quaternary ammonium groups and/or a nonionic vinyl monomer.

[Claim 6] A coating composition according to claim 5, wherein the unsaturated monomer comprises 0 to 50 mol% of cationic unsaturated monomer containing a tertiary amino group or quaternary ammonium group and 50 to 100 mol% of nonionic vinyl monomer.

[Claim 7] A coating composition as claimed in any one of Claims 1 to 6, wherein a solid content of the cationic polymer in use is 35 to 300 weight parts relative to total 100 weight parts of the unsaturated monomer subjected to the emulsion polymerization and the crosslinking agent optionally used.

[Claim 8] An inkjet recording medium characterized in that an ink-accepting layer provided on a support is made of the coating composition for inkjet recording medium as claimed in any one of Claims 1 to 7.

Paragraphs 0008 to 0021 of the description

[0008]

[Preferred Embodiment of the Invention] The cationic microgel used in the present invention is obtained by emulsion polymerization of an unsaturated monomer in the presence of an aqueous solution of a cationic polymer containing tertiary amino groups or quaternary ammonium groups. The cationic polymer described herein functions as a polymer emulsifier and dispersant during the emulsion polymerization of the unsaturated monomer, and comprises the unsaturated monomers described below.

[0009] That is, the cationic polymer comprises a cationic unsaturated monomer and a nonionic unsaturated monomer; the former being an essential monomer for introducing



tertiary amino groups or quaternary ammonium groups into a molecule of the cationic polymer, and the latter being an essential monomer for adjusting cationic property of the cationic polymer.

[0010] As the cationic unsaturated monomer, exemplified are those having a tertiary amino group such as dimethylaminoethyl (meth)acrylate ((meth)acrylate herein and hereafter means its acrylate or dimethacrylate), N,N-diethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminopropyl(meth)acrylamide, N,N-diethylaminopropyl(meth)acrylamide, allylamine, diallylamine, and triallylamine; salts formed from such unsaturated monomer having a tertiary amino group and an inorganic acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid or acetic acid; salts formed from such unsaturated monomer having a tertiary amino group and an organic acid such as (meth)acrylic acid; and those containing quaternary ammonium salts obtained by the reaction between such unsaturated monomer having a tertiary amino group and known quaternizing agent such as methyl chloride, benzyl chloride, dimethyl sulfate, epichlorohydrin, alkylglycidyl ether, glycidyl methacrylate, sulton and substituted sulfonate. The cationic unsaturated monomer may be used individually or in combination of two or more thereof. In a general practice, the cationic polymer is produced first using as a component unit an unsaturated monomer having a tertiary amino group, and the obtained polymer is then subjected to the salt formation.

[0011] There is no specific limitation on the nonionic unsaturated polymer copolymerized with the above cationic unsaturated polymer, and various known compounds such as alkyl(meth)acrylate, hydroxyalkyl(meth)acrylate, glycidyl(meth)acrylate, styrene and vinyl acetate can be used individually or as a mixture of two or more thereof. While an anionic unsaturated monomer is also available, use of such monomer is not preferable in general since it lowers the cationic property of the obtained cationic polymer.

[0012] In the present invention, it is critical to consider the ratio of use amount of the cationic unsaturated monomer and the nonionic unsaturated monomer, since the cationic unsaturated polymer must be water soluble, and its ability as a emulsifying dispersant during the emulsion polymerization for producing the microgel and the cationic property of the resultant microgel have to be taken into account. In general, the amount of use of the cationic unsaturated monomer is 10 to 70 mol% or around relative to total 100 mol% of the both, preferably 15 to 50 mol%, and the amount of use of the



nonionic vinyl monomer is 30 to 90 mol% or around, preferably 50 to 85 mol%. The amount of use of the cationic unsaturated monomer less than 10 mol% may result in a lowered water solubility of the resultant cationic polymer and insufficient emulsifying dispersion ability thereof during the emulsion polymerization. The amount of use exceeding 70 mol% may also result in insufficient emulsifying dispersion ability so that the desired cationic microgel cannot be obtained.

[0013] There is no specific limitation on the method for producing the cationic polymer, and a variety of known methods, such as aqueous solution polymerization or solution polymerization using isopropanol or the like, are applicable. Supplying the monomer to the polymerization reaction system may be effected by any mode of batch addition, partial addition or continuous dropping. At the time of producing the polymer, copolymerization is generally proceeded at 60 to 90°C for approx. 1 to 8 hours while supplying under an inert gas flow and under stirring, a polymerization initiator, the above-described monomer and, as an option, chain transfer agent. Examples of the initiator preferable for the aqueous solution polymerization process include water-soluble azo-base polymerization initiators such as 2,2'-azobis(2-aminopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride, and 2,2'-azobis{2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoline-2-yl] propane} dihydrochloride; and on the other hand, those preferable for the solution polymerization process using isopropanol include oil-soluble initiators such azoisobutyronitrile and peroxides; the amount of use of which being 0.03 to 1 mol parts or around relative to total 100 mol parts of the monomers. The polymer may be converted into a tertiary or quaternary salt by neutralizing with the above-described acids or by reacting with quaternizing agent after the completion of the polymerization reaction. For the case that the solution polymerization process using isopropanol is applied, conversion into a tertiary or quaternary salt may be effected after removing the solvent by steam distillation, as required, after the completion of the polymerization reaction.

[0014] In the present invention, it is essential to produce a desired cationic microgel by the emulsion polymerization of the unsaturated polymer as described below under the presence the aqueous solution of the above-obtained cationic polymer. The unsaturated monomer subjected to the emulsion polymerization is not specifically limited and at least either one of known cationic unsaturated monomer or nonionic unsaturated monomer is available. More specifically, available cationic unsaturated monomer includes such that containing a tertiary amino group or quaternary ammonium





group, both groups being the components of the cationic polymer; and available nonionic unsaturated monomer includes a nonionic vinyl monomer that is also a component of the cationic polymer. A preferable range for the amount of use of the unsaturated monomers is 0 to 50 mol% for the cationic unsaturated monomer, and 50 to 100 mol% for the nonionic vinyl monomer. While an anionic monomer being also available, it is not preferable in general since the use of such monomer may degrade the cationic property of the resultant cationic polymer.

[0015] In the present invention, it is not always necessary to use a crosslinking agent together with the monomer during the emulsion polymerization as far as a crosslinked cationic microgel can be obtained by the emulsion polymerization of the above-described monomer in the presence of the aqueous solution of the cationic polymer. For example, for the case that a molecule of the cationic polymer as a emulsifying dispersant has a double bond (for example, a polymer containing a vinyl monomer as an unit component, a tertiary amino group of which being quaternized with glycidyl methacrylate), a crosslinking agent is not always necessary since the double bond in the polymer can copolymerize with the unsaturated monomer subjected to the emulsion polymerization to form a crosslinked structure.

[0016] On the contrary, for the case that the cationic polymer as a emulsifying dispersant does not have a double bond (for example, a cationic polymer containing an acetate salt of N,N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate as an unit component), the polymer does not act as a crosslinking agent during the emulsion polymerization and as a result does not provide a crosslinked structure to the obtained products of the emulsion polymerization, so that a desired cationic microgel cannot be obtained. For such case, it is thus essential to use a crosslinking agent together with the monomer to provide a crosslinked structure and thereby to improve the waterproofness of the cationic microgel. Examples of the crosslinking agents include bifunctional monomers such as di(meth)acrylates typified by ethylene glycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate and triethylene glycol di(meth)acrylate, bis(meth)acrylamides typified by methylene bis(meth)acrylamide, ethylene bis(meth)acrylamide and hexamethylene bis(meth)acrylamide, divinyl esters typified by divinyl adipate and divinyl sebacate, allyl methacrylates, epoxyacrylates, urethaneacrylates, N-methylol acrylamide, diallyl amine, diallyl dimethyl ammonium, diallyl phthalate, diallyl chloroendate and divinylbenzene; trifunctional monomers typified by 1,3,5-triacryloylhexahydro-s-triazine, triallyl isocyanurate, triallylamine,



triallyltrimellitate and N,N-diallylacrylamide; and tetrafunctional monomers such as tetramethylolethane tetraacrylate, tetraallyl pyromellitate, N,N,N',N'-tetraallyl-1,4-diaminobutane, tetraallylamine salt and tetraallyloxyethane.

[0017] As for the emulsion polymerization of the polymer and, as an option, a crosslinking agent in the presence of the aqueous solution of the cationic polymer obtained as described above, there is no specific limitation on the conditions such as polymerization temperature, polymerization period, polymerization initiator, chain transfer agent and polymerization medium, and proper selection from the conditions previously known can suffice. More specifically, many of such conditions are similar to those for manufacturing the cationic polymer. Important conditions refer to such that directly affecting the properties of the resultant cationic microgel, and here in the present invention, most important is a ratio of the amount of use of the cationic polymer functions as an emulsifying dispersant and the amount of use of the monomer subjected to the emulsion polymerization and the crosslinking agent optionally used. The amount of use of the cationic polymer (on the solid content basis) is generally approx. 35 to 300 weight parts relative to total 100 weight parts of the monomer subjected to the emulsion polymerization and the crosslinking agent optionally used, more preferably 50 to 200 weight parts. The amount of use below 35 weight parts tends to lower the stability in the emulsion polymerization so that coagulate are likely to occur, whereas the amount of use exceeding 300 weight parts tends to generate coagulate during the emulsion polymerization or lower the waterproofness of the resultant cationic microgel. In the emulsion polymerization, a water-soluble polymer compound such as low-molecular-weight surfactant, casein, lecithin, polyvinyl alcohol, various types of modified starch and acrylamide copolymers may also be added within a range not degrading the properties of the resultant cationic microgel.

[0018] The water dispersion of the cationic microgel obtained as above has a solid content of 10 to 50 weight % in general and an average particle size of approx. 50 to 200 nm in general.

[0019] Since the cationic microgel is high in strength and excellent in adhesiveness to the support, thus can provide a desirable coating composition even when used independently, thereby to ensure an efficient production of an inkjet recording medium. To further strengthen the ink accepting layer or improve the adhesiveness thereof to the support, it is also allowable to add a variety of known polymer binder such as



(meth)acryl-base copolymer latex, natural gum latex, polyvinyl alcohol and oxidized starch. To further upgrade the ink absorbing property of the ink accepting layer, it is also allowable to add a variety of known filler such as silica, clay, talc, diatom, calcium carbonate and alumina.

[0020] An inkjet recording medium as a target of the present invention is obtained by coating thus obtained coating composition of the present invention on a variety of known supports. The supports are not limitative to paper nor synthetic paper, and various synthetic resin films are also available. There is no specific limitation on the coating method of the coating composition and the coating may be effected on the support using a size press, roll coater and other types of coaters with an amount of coating of 0.1 to 6 g/m<sup>2</sup> in general, and preferably 0.2 to 5 g/m<sup>2</sup>.

[0021] To the inkjet recording medium of the present invention, various known water-base inks are applicable without any problem. The water-base ink contains at least either one of a water-soluble acidic dye or water-soluble direct dye, to which optionally added are a wetting agent, dye solubilizing agent, preservative and mildewproofing agent. Examples of the water-soluble acidic dye include C.I. Acid Black, C.I. Acid Blue, C.I. Acid Red and C.I. Acid Yellow; and the examples of the water-soluble direct dye include C.I. Acid Direct Black, C.I. Acid Direct Blue, C.I. Acid Direct Red and C.I. Acid Direct Yellow.

